NOTICE

SUR LES

TRAVAUX DE CHIMIE

DE

M. Georges LEMOINE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1894

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX DE CHIMIE

DE

M. Georges LEMOINE,

EXAMINATEUR DE SORTIE POUR LA CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
INGÉNIEUR EN CHEF DES PONTS ET CHAUSSÉES,
LAURÉAT DE L'INSTITUT, DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

Les recherches de Chimie que j'ai poursuivies incessamment depuis ma sortie de l'École Polytechnique se rattachent, pour la plupart, malgré la diversité des sujets, à une même suite d'idées que les données de l'expérience ont successivement développées.

Mon but principal a été de contribuer à asseoir sur des bases positives la Chimie physique. Cette branche de la Science est, en grande partie, d'origine française, grâce à nos maîtres morts et vivants. Elle a pris, dans ces derniers temps, des développements bien propres à encourager ceux qui s'y sont adonnés.

En 1881, après la publication de longues recherches expérimentales, j'ai coordonné l'état actuel de nos connaissances sur les équilibres chimiques dans un ouvrage spécial qui fait partie de l'*Encyclopédie chimique* dirigée par M. Fremy. Dans ces *Études sur les équilibres chimiques*, je me suis placé successivement au point de vue de l'expérience et de la théorie. J'ai montré, notamment, comment les phénomènes de dissociation peuvent être interprétés, dans tous leurs détails numériques, par des considérations théoriques qui me sont propres.

Depuis ces publications, divers savants ont appliqué les ressources des Mathématiques à accroître la portée des données fournies par l'expérience (MM. Gibbs, Moutier, Van t'Hoff, Duhem, Le Chatelier, etc.); en Allemagne, un journal scientifique spécial se publie régulièrement sur ces questions (*Zeitschrift für die physikalische Chemie*). Plusieurs des sujets soumis ainsi de différentes manières à l'Analyse mathématique ont eu pour base, souvent presque unique, les expériences résumées dans la présente Notice.

Après avoir ainsi cherché à étendre le domaine de la Science dans les relations de la chaleur avec les transformations chimiques, j'ai entrepris une série de recherches parallèles sur l'action chimique de la lumière. Je suis amené ainsi à comparer la même réaction s'effectuant par la chaleur seule et par la lumière seule.

Ce nouvel ordre de recherches se lie intimement aux précédentes. Elles sont fondées toutes deux sur le concours de l'expérience et du calcul pour développer d'une manière logique nos connaissances en Mécanique moléculaire.

FONCTIONS A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

1858-1860. Élève à l'École Polytechnique.
1865. Docteur ès sciences physiques.

1866. Nommé, sur la proposition des Conseils, répétiteur auxiliaire de Chimie,
1871. » » » répétiteur adjoint de Chimie.
1877. » » » répétiteur titulaire de Chimie.
Appelé en cette qualité à suppléer M. Fremy dans son cours en 1878 et 1889.

En 1881, présenté en première ligne par le Conseil d'instruction et par le Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique pour la chaire de Chimie vacante par la démission de M. Cahours.

En 1884, présenté en première ligne par les mêmes Conseils pour les fonctions d'examinateur de sortie pour la Chimie, vacante par le décès de M. Cloëz. Nommé examinateur de sortie par décision du président de la République du 2 février 1884.

Prix **Dalmont,** décerné par l'Académie des Sciences, le 2 avril 1883, à M. G. Lemoine, « pour l'ensemble de ses travaux de Chimie et pour sa participation, comme collaborateur de Belgrand, aux études hydrologiques » du bassin de la Seine ».

Ce prix est donné tous les trois ans à celui des ingénieurs des Ponts et Chaussées qui « présente le meilleur travail ressortissant à l'une des Sections de l'Académie ». M. Debray faisait partie de la Commission.

Prix **LA CAZE :** 18 décembre 1893.

Action comparée du soufre sur les deux états allotropiques du phosphore.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVIII, p. 890, 16 mai 1864.
Mémoire, avec expériences complémentaires : Thèse de Doctorat, soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris le 15 juin 1865.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, 4 juin 1883.
Article sur le phosphore et ses composés dans l'*Encyclopédie chimique*, dirigée par M. Fremy, t. II, 2e section, 1er fascicule (Dunod, 1883).

Le but essentiel de ees recherches était de savoir si un même corps simple, pris sous deux états allotropiques différents, peut donner des combinaisons différentes. Le phosphore ordinaire et le phosphore rouge, si dissemblables entre eux, fourniront-ils avee le soufre des eomposés distincts? Il était permis de le supposer, ear, avant que le phosphore rouge fût bien eonnu, Berzélius avait décrit deux séries isomériques de sulfures de phosphore; le danger de ces expérienees avait empêché de les reproduire.

L'étude de l'aetion du soufre sur le phosphore rouge en excès m'a eonduit à la découverte d'un composé nouveau, le *sesquisulfure de phosphore*. Il est remarquable par son inaltérabilité presque complète : un échantillon de cristaux a pu être eonservé à l'air pendant seize ans. J'ai étudié en détail les propriétés physiques de ce sesquisulfure, notamment sa forme cristalline et sa densité de vapeur. D'après des expérienees faites à 440° et à 815°, la formule Ph^2S^3 ($Ph = 31$ et $S = 16$) correspond à *deux* volumes de vapeur.

J'ai montré que le même composé peut être ohtenu en partant du phosphore ordinaire, mais par l'intermédiaire des sulfures liquides que ee eorps produit avec le soufre, dès la température de 15°; ces sulfures liquides n'ont jamais été obtenus qu'en partant du phosphore ordinaire et ils rappellent beaucoup ses propriétés. Chauffés vers 110°, ils donnent une réaction des plus dangereuses et produisent, suivant les proportions des éléments, les sulfures Ph^2S^3, PhS^3 et PhS^5, les mêmes que ceux que l'on obtient direetement avec le phosphore rouge. Dans l'un et l'autre eas, il y a dégagement de ehaleur; mais, quand on part du phosphore ordinaire, cette ehaleur est infiniment plus considérable et rappelle eelle qui se produit lorsque le phosphore ordinaire se transforme lui-même en phosphore rouge. Les sulfures liquides semblent ainsi véritablement contenir le eorps simple sous son état allotropique spéeial de phosphore ordinaire, à affinités très énergiques, analogue à l'ozone.

Nouvelles séries de sels sulfurés dérivés du sesquisulfure de phosphore.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 19 septembre 1881.

Le sulfure Ph^2S^3 est le seul corps de ce type parmi les composés connus du phosphore. J'ai des raisons de croire qu'il existe un composé oxygéné acide correspondant, mais très instable.

De nombreuses expériences faites à ce sujet m'ont conduit à la production de différentes séries de sels sulfurés nouveaux. Ils peuvent être regardés comme des phosphites sulfurés et pourraient être appelés *sulfoxyphosphites;* ils rappellent les sulfoxyarséniates de MM. Cloëz et Bouquet, et les sulfoxyphosphates de M. Wurtz. Ce sont, comme les sels sulfazotés de M. Fremy, des édifices moléculaires non moins complexes que ceux de la Chimie organique. Les caractères des sulfures s'y trouvent entièrement dissimulés : il faut même souvent prolonger très longtemps l'action de la chaleur pour en chasser complètement le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

Mais, en outre, certains de ces sels contiennent de l'hydrogène sulfuré qui remplace, en totalité ou en partie, l'eau de cristallisation et même l'eau de constitution des phosphites; cet hydrogène sulfuré se dégage de la combinaison avec la même facilité que l'eau des sels efflorescents. Tout l'ensemble de ces propriétés est donc une nouvelle confirmation de l'analogie de fonctions chimiques entre le soufre et l'oxygène.

Le sesquisulfure de phosphore donne ces différents corps quand on le traite soit par les alcalis, soit par les sulfures alcalins et qu'on évapore dans le vide les produits de ces réactions : on passe alors au type des phosphites. Voici, sauf discussion sur le mode de groupement des éléments, les formules de corps cristallisés ainsi formés :

$$PhO^3, 2NaS, 6HO = PhOS^2, 2NaO, 6HO,$$
$$PhO^3, 2NaS, 2HS, 4HO = PhOS^2, 2NaO, 2HS, 4HO,$$
$$PhO^3, 2AzH^4S, 3HS = PhOS^2, 2AzH^4O, 3HS,$$
$$PhO^3, 2AzH^4S, HS, HO = PhOS^2, 2AzH^4O, HS, HO.$$
$$PhO^3, 2AzH^4S, 2HO = PhOS^2, 2AzH^4O, 2HO.$$

Nouveaux sels sulfurés dérivés du trisulfure de phosphore.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 7 janvier 1884.

Le trisulfure de phosphore soumis à l'action des alcalis et des sulfures alcalins donne des phosphites sulfurés ou sulfoxyphosphites analogues à ceux que j'avais obtenus indirectement en 1881 en partant du sesquisulfure de phosphore. J'ai préparé notamment, au moyen d'évaporations fractionnées dans le vide, les corps suivants :

$$PhO^3, 2NaS, 5HO = PhOS^2, 2NaO, 5HO,$$
$$PhO^3, 2NaS, NaO, 4HO = PhOS^2, 3NaO, 4HO,$$
$$PhO^3, 2AzH^4S, 3HO = PhOS^2, 2AzH^4O, 2HO.$$

Monographie du phosphore et de ses différents composés.

Encyclopédie chimique, dirigée par M. Fremy, t. II, 2e section, 1er fascicule, de la page 241 à la page 508.

Ce travail, qui a les proportions d'un livre, est un exposé complet de l'ensemble des résultats acquis par les expériences des chimistes sur le phosphore et ses différents composés.

J'y signalerai principalement l'article concernant les sulfures de phosphore : il contient le résumé des expériences récentes de MM. Ramme et Schulze sur les sulfures inférieurs liquides ; j'y ai discuté les faits qui sont venus compléter et confirmer ceux que j'avais observés dans mes expériences de 1864.

On trouvera, à la fin du même travail, un exposé détaillé et tout à fait nouveau du procédé actuellement adopté par la grande industrie chimique pour la fabrication du phosphore.

Lois de la transformation allotropique du phosphore.

Bulletin de la Société chimique, 13 juillet 1867 et 1er décembre 1871.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 797, 837, 25 septembre et 2 octobre 1871.
Mémoire : Annales de Chimie et de Physique, année 1871, t. XXIV, de la page 129 à la page 208.

Les études relatives aux sulfures de phosphore m'avaient fait reconnaître la nécessité de déterminer par l'expérience les lois d'après lesquelles s'effectue la transformation des états allotropiques de ce corps simple.

Dès le début de mes recherches, j'ai comparé cette transformation à la dissociation (1). C'était en 1867 : à cette époque, cette idée, complètement admise aujourd'hui, était absolument neuve; M. Hittorf, à la suite d'expériences exactes, mais pas assez prolongées, avait affirmé, en 1865, que la limite de transformation, effectuée en vase clos, est différente suivant qu'on part du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge. MM. Troost et Hautefeuille n'ont publié qu'en 1868 leurs recherches sur l'acide cyanique et le paracyanogène. Mes expériences ont montré en même temps la lenteur avec laquelle s'établissent souvent les tensions qui limitent les phénomènes analogues à la dissociation.

Les nombreuses déterminations numériques que j'ai faites sur la transformation du phosphore établissent complètement l'identité des limites auxquelles on arrive en partant, soit du phosphore ordinaire, soit du phosphore rouge : elles fournissent en outre des données précises sur la vitesse de transformation. Trois parties principales composent ce travail :

1° La transformation, effectuée en vase clos, en partant du phosphore rouge : très lente quand elle a lieu sur de petites quantités, elle est très rapide pour de grandes quantités, mais elle tend toujours vers une même limite.

2° La transformation, effectuée en vase clos, en partant du phosphore ordinaire vaporisé : elle est également plus ou moins rapide, suivant la quantité de substance; elle tend vers la même limite que la précédente. Quand la quantité de phosphore ordinaire dont on part est au-dessous de cette limite, il n'y a pas d: phosphore rouge formé : c'est ainsi qu'un liquide se vaporise tout entier quand il n'est pas en quantité suffisante pour établir la force élastique maximum de sa vapeur.

3° La transformation du phosphore rouge, effectuée en vase clos, en présence du cuivre. Cette série de déterminations démontre expérimentalement comment et pourquoi se produit la limite à laquelle on arrive en partant,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, séance du 19 juillet 1867, t. VIII, p. 71 à 75.

soit du phosphore ordinaire, soit du phosphore rouge : cette limite résulte de la coexistence de deux actions contraires qui s'équilibrent ; quand on supprime la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, en absorbant les vapeurs à mesure qu'elles se produisent, la réaction devient illimitée.

Enfin une série spéciale de déterminations montre que la densité de la vapeur émise par le phosphore rouge est la même que celle de la vapeur du phosphore ordinaire.

J'ai eu la satisfaction de voir mes expériences confirmées par celles qu'ont reprises MM. Troost et Hautefeuille sur le même sujet, avec toutes les ressources du laboratoire de l'École Normale [1]. Ils ont trouvé, en 1873, pour la limite de transformation à 440°, le nombre 3gr,7 par litre : j'avais donné de 3gr,6 à 3gr,7. A 350°, ils ont trouvé 1gr,4 ; en interprétant certaines expériences de M. Hittorf, j'avais annoncé 1gr,2.

Ce travail a fait l'objet d'une leçon professée le 15 janvier 1873, dans une séance spéciale de la Société chimique que M. Dumas a bien voulu présider.

Équilibres chimiques entre l'hydrogène et la vapeur d'iode.

Association française pour l'avancement des Sciences : session de Lille, 26 août 1874.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 29 mars 1875, p. 792 ; 2 juillet et 16 juillet 1877, p. 34 et 144.
Mémoire : Annales de Chimie et de Physique, année 1877, t. XII, de la page 145 à la page 253.

Les recherches qui précèdent m'avaient fait sentir une lacune importante existant dans les expériences de Chimie physique. Les phénomènes de dissociation, déjà si approfondis depuis les admirables travaux de M. Henri Sainte-Claire Deville, n'avaient guère été étudiés d'une manière méthodique que dans le cas des systèmes non homogènes : ainsi, dans les déterminations classiques de M. Debray, le carbonate de chaux chauffé en vase clos donne de la chaux solide et de l'acide carbonique gazeux. Il y avait un grand intérêt à étudier le cas où le corps qui se décompose et ses deux éléments sont tous trois gazeux et sont soumis à l'influence seule de la chaleur.

J'ai pris l'acide iodhydrique comme type de ce genre de réactions, parce qu'il offre l'un des cas théoriques les plus simples qu'on puisse concevoir ; il est formé en effet à partir de ses éléments sans condensation.

Décomposition de l'acide iodhydrique par la chaleur. — La chaleur décom-

(1) *Comptes rendus*, 13 et 27 janvier 1873.

pose l'acide iodhydrique gazeux; inversement, l'hydrogène et la vapeur d'iode, pris à équivalents égaux, se combinent progressivement au delà de 200°. Ces deux phénomènes inverses finissent par tendre vers un même équilibre. Comment la température et la pression influent-elles, soit sur la grandeur de cette limite, soit sur la vitesse avec laquelle le système tend vers l'état d'équilibre?

Mes expériences ont été faites à 265°, 350° et 440°; pour chacune de ces températures elles comprennent de quatre à six séries de déterminations, où l'on part, soit de l'acide iodhydrique, soit de l'iode et de l'hydrogène à différentes pressions; la durée des réactions a été poussée jusqu'à un mois en chauffant jour et nuit sans interruption : pour chaque expérience, l'hydrogène libre a été dosé au moyen d'une analyse eudiométrique.

1° On reconnaît tout d'abord que la *vitesse de la réaction* varie extrêmement suivant la température. Pour atteindre l'équilibre, il faut compter par heures à 440°, par jours à 350°, par mois à 265° : c'est un exemple des plus nets d'une combinaison progressive entre les gaz, rappelant la lenteur extrême des réactions de Chimie organique.

La vitesse de la réaction varie également avec la pression, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules de vapeur d'iode et d'hydrogène. Quand les gaz sont très dilués, l'état chimique ne se modifie que très lentement; le changement est plus rapide dans les gaz très condensés où les particules se trouvent très voisines les unes des autres, toutes prêtes à réagir entre elles.

2° La *grandeur de la limite* varie elle-même avec la température et avec la pression, mais d'une manière beaucoup plus restreinte.

A 350°, on décompose les 0,19 de l'acide iodhydrique : à 440°, les 0,25 (pression de 2^{atm}).

J'ai étudié avec le plus grand soin, en cherchant à évaluer numériquement les causes d'erreur, l'influence des variations de pression sur la grandeur de la limite. Elle n'est pas très considérable. Cependant, pour la température de 440°, j'ai constaté des différences qui sont, toute discussion faite, supérieures aux erreurs d'expériences; quand la pression passe de $4^{atm},5$ à $0^{atm},2$, devenant *vingt* fois plus petite, la proportion des gaz libres varie des 0,24 aux 0,29 environ : ainsi, dans les systèmes très raréfiés, la combinaison est un peu moins complète.

Ces expériences montrent la *différence profonde qui existe entre la dissociation des systèmes hétérogènes et homogènes*. Supposons que dans les deux cas on opère dans un vase clos de 1^{lit}. Si un poids p d'acide iodhydrique gazeux donne en se dissociant un poids h d'hydrogène libre, on aura avec

$2p$ sensiblement $2h$ d'hydrogène libre. Au contraire, avec le carbonate de chaux, le poids d'acide carbonique mis en liberté à une température donnée est indépendant du poids de carbonate de chaux employé.

Excès de l'un des éléments : action de masse. — Les conditions de l'équilibre sont considérablement modifiées quand, au lieu de prendre l'hydrogène et l'iode en proportions atomiques, on ajoute un excès de l'un des éléments : on donne ainsi de la stabilité à l'acide iodhydrique, et la dissociation se fait en proportions moins grandes, mais elle subsiste encore avec une très grande inégalité par rapport aux proportions atomiques.

Les variations sont continues à mesure que la quantité de l'un des corps augmente; cette influence de l'excès de l'un des corps sur la dissociation rappelle les phénomènes que, dans d'autres expériences tout à fait différentes, on a désignés sous le nom d'*action de masse*. Telle est, en Chimie élémentaire, la loi de Dulong, complétée par les expériences de M. Malaguti et de M. Berthelot. Telle est, en Chimie organique, l'influence de l'inégalité des proportions d'alcool et d'acide dans l'éthérification qui, d'après M. Berthelot, devient alors plus avancée.

Action des corps poreux. — Mes expériences numériques sur la décomposition lente de l'acide iodhydrique par la chaleur peuvent être comparées à celles que M. Hautefeuille a publiées sur la décomposition du même gaz par les corps poreux.

On reconnaît ainsi qu'à une même température la limite de décomposition est à peu près la même quand on la produit rapidement par les corps poreux, ou très lentement sous la seule influence de la chaleur. Les corps poreux ne modifient donc que très peu la limite des deux actions inverses; ils rendent seulement beaucoup plus rapide l'établissement de l'équilibre. Or, j'ai montré que c'est précisément ce qui a lieu par le simple effet de l'augmentation de pression, c'est-à-dire du rapprochement des molécules. Le rôle chimique des corps poreux, qui facilitent les combinaisons, se trouvera donc expliqué ainsi par le seul fait de la condensation toute physique qu'ils produisent sur les gaz.

Ces résultats sont d'autant plus nets que la formation de l'acide iodhydrique correspond à un phénomène thermique peu notable.

Influence de la lumière solaire. — L'acide iodhydrique gazeux se conserve sans altération dans l'obscurité, mais il est décomposé à froid par la lumière solaire; je démontre qu'au contraire l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas sensiblement. Aussi voit-on la simple action du soleil produire sur l'acide iodhydrique une décomposition probablement illimitée, toute diffé-

rente de celle qui a lieu par la chaleur : en un mois d'insolation, j'ai décomposé à froid 0,80 d'acide iodhydrique, tandis qu'à 265°, en chauffant jour et nuit pendant un mois, on met à peine 0,02 d'hydrogène en liberté, tout en restant encore très loin de l'état d'équilibre.

La dissolution d'acide iodhydrique ne se décompose pas à la lumière : cette différence avec l'acide gazeux est corrélative de la chaleur dégagée au moment de la dissolution.

Action de l'oxygène de l'air. — La facile décomposition de l'acide iodhydrique, dans les circonstances ordinaires, et en particulier en dissolution, est due surtout à l'oxygène de l'air : je donne différentes déterminations numériques à ce sujet; cette réaction se produit même dans l'obscurité.

On peut remarquer que cet ensemble de recherches réalise les seules expériences qui aient encore été faites aujourd'hui sur la dissociation des systèmes gazeux homogènes formés sans condensation; aussi ont-elles servi de base à diverses études mathématiques faites sur ces questions dans ces dernières années.

Analyse des diverses parties de ce travail : par M. Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 74, 79, 87, 408; par M. Schützenberger, *Traité de Chimie générale*, t. I, p. 173, et t. II, p. 47-49; par M. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, 5e fascicule du Supplément, p. 660.

Voir aussi le Mémoire de M. Mendelejeff sur les actions de contact, dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, année 1886, p. 456.

Tout dernièrement, MM. Bodenstein et V. Meyer ont repris ces expériences (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, p. 1146-1159, et *Bulletin de la Société chimique*, 5 septembre 1893). Ils ont obtenu des nombres très analogues : c'est une confirmation importante de ces recherches.

Théorie de la dissociation et, en général, des réactions simples limitées par l'action inverse.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 990, 23 octobre 1871.
Mémoire : Annales de Chimie et de Physique, année 1872, t. XXVII, de la page 289 à la page 371.

L'étude méthodique de la transformation du phosphore avait fixé mon attention sur tous les phénomènes de dissociation et, en général, sur toutes les réactions réversibles constituant un équilibre chimique. Dans un Mémoire précieux pour mes recherches, M. Berthelot avait montré que l'union d'un alcool avec un acide est limitée par la tendance de l'eau à décomposer l'éther formé, et il avait établi numériquement l'influence de toutes les circonstances dont dépend l'équilibre. Dans le cas du phosphore, j'avais fait

voir expérimentalement que la production de la limite est bien due à la coexistence de deux actions élémentaires inverses.

Dans toutes les réactions partielles, la limite résulte simplement d'un équilibre qui s'établit entre deux actions inverses simultanées, dont l'une tend à décomposer, l'autre à reformer la combinaison. Ainsi, dans la dissociation s'effectuant en vase clos, la chaleur tend à détruire les corps, l'affinité chimique à les reformer.

J'ai cherché à aller plus loin. Aucune de ces actions n'est instantanée, pas plus qu'aucun phénomène mécanique. Dès lors, si l'on peut évaluer la vitesse que suivent séparément les deux actions élémentaires indépendantes, on aura la loi de leur résultante, qui est le phénomène réel, accessible directement à l'expérience. Cette méthode fournit tout d'abord les conditions de l'équilibre. Elle donne également la vitesse de la réaction, ou, en d'autres termes, les détails de la marche progressive du phénomène : il suffit pour cela d'appliquer les procédés du Calcul intégral à la formule différentielle très simple qui résume les hypothèses admises. Ainsi se trouve réalisée l'une des très rares applications des procédés mathématiques aux phénomènes numériques observés en Chimie.

Cette théorie, appliquée à la dissociation, comprend deux cas distincts : celui où le corps en décomposition et ses deux éléments étant tous gazeux, le système est homogène : celui où, un seul des trois corps étant gazeux, le système est hétérogène.

La dissociation d'un système hétérogène a pour type l'expérience classique de M. Debray, où le carbonate de chaux, chauffé en vase clos, donne de la chaux avec une tension fixe d'acide carbonique : cette limite, exprimée par une tension gazeuse, résulte simplement de ce que la répartition des éléments est déterminée uniquement par les réactions qui s'exercent à la surface des morceaux compacts de carbonate de chaux (principe des surfaces de séparation de M. Berthelot).

Le cas de la dissociation d'un système homogène, abordé moins fréquemment par l'expérience, est le plus intéressant pour la théorie : il permet d'étudier l'influence de la pression, c'est-à-dire du rapprochement des molécules les unes des autres; il permet aussi de voir quelle est l'influence d'un excès de l'un des éléments.

La transformation allotropique du phosphore peut être assimilée à la dissociation d'un système hétérogène. On peut, en effet, regarder comme une combinaison celle des deux actions inverses qui dégage de la chaleur, c'est-à-dire le changement du phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Le but principal de ce Mémoire de 1871 était de faire l'application de cette théorie nouvelle à mes expériences sur le phosphore. J'ai suivi, dans tous les détails numériques, la comparaison des résultats de la théorie

avec ceux de l'expérience, notamment au point de vue de la vitesse de la réaction, suivant le poids de phosphore dont on part.

Cette théorie de la dissociation, fondée sur l'étude des deux actions inverses, a l'avantage de suivre de très près la réalité des faits et d'en donner d'une manière très simple une interprétation logique.

Reproduction de cette théorie de la dissociation : par M. Schützenberger, *Traité de Chimie générale*, t. Ier, p. 174-177; par M. Salet, *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, 4e fascicule du Supplément, p. 620.

Théorie des équilibres chimiques.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1er et 8 août 1881, p. 265 et 312.

Mémoire : Annales de Chimie et de Physique, année 1882, t. XXVI, de la page 289 à la page 405; 3e Partie des **Études sur les équilibres chimiques**, ouvrage publié chez Dunod et faisant partie de l'*Encyclopédie chimique*, dirigée par M. Fremy.

Dernier résumé, dans une conférence faite à Bruxelles, le 27 octobre 1886, publiée dans la *Revue des Questions scientifiques* de janvier 1887.

Les expériences sur l'acide iodhydrique qui ont été décrites, ainsi que les autres travaux de Statique chimique publiés dans les dernières années, m'ont amené, en 1881, à compléter la théorie de la dissociation que j'avais présentée en 1871, et à en développer les applications.

En 1871, j'avais considéré la vitesse de combinaison de deux gaz comme simplement proportionnelle à leur nombre de molécules. En 1881, pour suivre de plus près tout l'ensemble des expériences, j'admets que, dans le cas le plus général, cette vitesse de combinaison est proportionnelle à une certaine puissance, $p^{\beta}p'^{\beta}$ au lieu de pp'.

Cette considération se rattache à un point auquel les études faites depuis cette époque me font attacher beaucoup d'importance. C'est la séparation de deux cas très distincts pour évaluer l'influence qu'exerce sur la combinaison des gaz la pression, c'est-à-dire l'intervalle moléculaire.

A de fortes pressions, chaque molécule d'un gaz trouve une molécule d'un autre gaz assez voisine pour qu'elles tendent directement à s'unir; au contraire, à de très faibles pressions, l'intervalle moléculaire étant beaucoup plus grand que le rayon d'activité chimique, il faut, pour arriver à se combiner, que les molécules des deux gaz soient, par les mouvements incessants dus à la diffusion, amenées dans le voisinage l'une de l'autre. On sait d'ailleurs qu'on réalise aujourd'hui des réactions chimiques avec

d'énormes différences de pressions, depuis ces systèmes extraordinairement condensés que nous procurent les matières explosives jusqu'à ees systèmes extraordinairement raréfiés que nous a fait connaître M. Crookes et où la pression est dix millions de fois plus petite que celle de l'atmosphère.

Ce cas d'un gaz très raréfié soumis à la dissociation a été traité à part dans mon travail de 1881, en prenant pour base la probabilité de reneontre des molécules, conformément aux idées de Clausius. On retrouve ainsi la même relation qu'avec ma théorie élémentaire de la dissociation de 1871 : alors l'exposant β qui entre dans la formule de eombinaison $p^{\beta}p'^{\beta}$ est égal à 1 ; il en résulterait d'assez grandes variations de la limite avec la pression.

Le eas d'un gaz beaucoup plus condensé est celui qui est envisagé par les savants qui ont pris pour base la Théorie mécanique de la chaleur, car, pour appliquer le principe des forces vives, de l'énergie, etc., on y suppose toujours implicitement l'existence de forces exercées entre les atomes suivant la ligne droite qui les joint. On est arrivé ainsi, pour les gaz formés sans condensation, à des formules qui reviennent à prendre, dans la vitesse de combinaison, $\beta = \frac{1}{2}$; il en résulterait que, pour les gaz formés sans condensation, la limite de la dissociation est indépendante de la pression. Comme les variations que j'ai observées pour l'acide iodhydrique ne sont pas très considérables et qu'*on n'a pas d'autre exemple à citer,* on les explique en faisant remarquer que ce corps n'est pas à l'état de gaz parfait, ou que l'iode mis en liberté dans les eonditions de l'expérience peut déjà commencer à subir une détente moléculaire.

Ma théorie n'est aucunement en contradiction avec ces résultats, car elle peut s'adapter aux états de condensation les plus divers.

Cette distinction dans l'influence de la pression sur la combinaison et par conséquent sur la dissociation peut expliquer certaines divergences obtenues dans l'étude des équilibres chimiques des systèmes gazeux, où les variations de la limite ont été considérées tantôt comme discontinues, tantôt comme continues. A de faibles pressions, la raréfaetion tend à rendre la combinaison moins complète; mais, à des pressions suffisamment fortes, une raréfaction qui n'est pas poussée trop loin *peut* ne pas changer le degré de combinaison d'un système.

La théorie rappelée ici permet de calculer pour les systèmes homogènes :

1° L'influence de la pression sur la grandeur de la limite;

2° L'influence de l'excès de l'un des corps ou *action de masse;*

3° Les progrès de la réaction jusqu'au moment où elle aboutit à l'équilibre.

Dans ces différents cas, *on arrive à calculer tous les nombres d'une série d'expériences en se donnant un seul d'entre eux.*

J'ai appliqué numériquement ces principes à l'interprétation des déterminations suivantes :

1° Mes propres expériences sur l'acide iodhydrique :

A 440° on doit prendre β égal à 0,55, c'est-à-dire très près de la valeur $\frac{1}{2}$;

2° Les expériences de M. Friedel, sur la réaction de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique :

On doit y prendre β très voisin de 1;

3° Les expériences de M. Horstmann, sur la réaction de l'acide carbonique et de l'ammoniaque gazeuse; le problème présente un intérêt particulier parce que la combinaison résulte de un volume de l'un des gaz contre deux volumes de l'autre :

On prend β égal à 1;

4° Les expériences de MM. Crafts et F. Meyer sur la transformation allotropique de la vapeur d'iode à des températures extrêmement élevées et sur les variations de cette « détente » moléculaire avec la pression :

La constante β est peu différente de l'unité;

5° Les expériences de M. Schlœsing, sur la dissolution du carbonate de chaux dans l'eau en présence de l'acide carbonique :

On doit y prendre β égal à 0,4 environ;

6° Mes propres expériences sur la transformation allotropique du phosphore qui avaient déjà, en 1871, servi de base à cette théorie :

Et où, quand on considère la production du phosphore rouge à partir de la vapeur de phosphore à 440°, on doit prendre β égal à 1.

Depuis cette publication, M. van t'Hoff [1] a, par des considérations assez plausibles, rattaché la valeur numérique de l'exposant β pour les milieux *liquides* aux données caractéristiques de la dissolution saline sur laquelle porte l'expérience : solubilité des gaz dans la dissolution; tension de vapeur comparée à celle du dissolvant; pression *osmotique*, c'est-à-dire pression avec laquelle l'eau de la dissolution cherche à traverser une membrane poreuse en abandonnant le sel de l'autre côté de la membrane; température de congélation de la dissolution, en relation avec les expériences de M. Raoult.

On voit que ces recherches, quoique remontant à dix ans, touchent encore aujourd'hui aux questions les plus actuelles de la Chimie.

(1) Van t'Hoff, *Études de Dynamique chimique*, publiées en 1884.

Les expériences de MM. Engel et Moitessier et de M. Isambert ont fourni, postérieurement à la publication de mon Mémoire, de nouvelles vérifications numériques très complètes des formules données pour la réaction de l'acide carbonique et de l'ammoniaque gazeuse ([1]). Il en est de même des expériences par lesquelles M. Engel ([2]) a confirmé et étendu les recherches de M. Schlœsing, sur la dissolution du carbonate de chaux en présence de l'acide carbonique.

Études sur les équilibres chimiques.

Ouvrage de 328 pages, extrait de l'*Encyclopédie chimique*, dirigée par M. Fremy (Paris, 1881, Dunod).

Cet ouvrage est un exposé méthodique et une discussion approfondie de l'ensemble de nos connaissances sur les questions d'équilibres qui se retrouvent aujourd'hui dans toutes les parties de la Chimie.

Une première Partie renferme l'étude détaillée des faits de l'expérience. On y voit, rapprochées les unes des autres, les diverses réactions partielles et réversibles qui ont été souvent découvertes d'une manière tout à fait indépendante les unes des autres. Les phénomènes de dissociation et de transformation allotropique y occupent la plus grande place : ils sont décrits en insistant sur la distinction entre les systèmes hétérogènes et homogènes. — Viennent ensuite les équilibres produits sous l'influence de l'électricité : formation de l'ozone, seulement jusqu'à une certaine limite, par l'électrisation de l'oxygène en tube scellé (MM. Fremy et E. Becquerel); expériences de M. Bunsen et de M. Berthelot sur les gaz combustibles, etc. — Cette première Partie, toute expérimentale, se termine par l'étude des équilibres entre deux réactions chimiques : phénomènes d'éthérification, statique chimique des dissolutions salines, décomposition des sels insolubles par les sels solubles.

Une seconde Partie résume les lois générales données par l'expérience et les interprète sans l'intervention des procédés mathématiques. On arrive à se rendre compte d'une manière logique de tous les phénomènes d'équilibre chimique en les regardant comme produits par l'antagonisme de deux actions inverses dont l'une tend à décomposer et l'autre à reformer une

---

([1]) Engel et Moitessier, *Comptes rendus*, 1881, 2e semestre. — Isambert, *Comptes rendus*, 1881, 2e semestre; 1883, 1er et 2e semestre.

([2]) Engel, *Comptes rendus*, 1885, 1er semestre, p. 352, 444, 1224 et 1885, 2e semestre, p. 949.

combinaison. J'ai à peine besoin d'ajouter que l'on retrouve, dans cette seconde Partie, le développement de beaucoup d'idées émises, en différentes circonstances, par M. Berthelot.

Une troisième Partie contient l'exposé détaillé de ma théorie des équilibres chimiques avec toutes ses applications, telle qu'elle a été résumée tout à l'heure. J'y discute, en outre, une théorie du même genre, que MM. Gudberg et Waage ont fondée sur des principes analogues à ceux qui m'avaient servi en 1871 (*Journal für praktische Chemie*, 1879) et qu'ils ont appliquée à mes expériences sur l'acide iodhydrique. J'y reproduis également la théorie que M. Van t'Hoff a donnée, en 1877, pour les phénomènes d'éthérification examinés par M. Berthelot.

Une quatrième Partie est consacrée au résumé et à la comparaison des études qui avaient déjà été faites à cette époque sur les équilibres chimiques en partant de la Théorie mécanique de la chaleur : on y trouve la discussion des travaux de ce genre dus à MM. Peslin, Moutier, Vicaire, Horstmann et Gibbs. A ce moment, les publications de M. Gibbs, faites en Amérique, n'avaient encore été traduites en français dans aucune de leurs parties. On sait comment les questions traitées par ce savant ont été reprises, dans ces dernières années, par M. Duhem et par M. Le Chatelier. Les publications de M. Van t'Hoff sur les mêmes sujets (1884 et 1885) sont également postérieures à mon Ouvrage.

Dissociation du bromhydrate d'amylène sous de faibles pressions.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 20 avril 1891.

J'ai voulu, dans ces dernières années, compléter mes expériences sur l'acide iodhydrique par des déterminations semblables faites sur la vapeur de bromhydrate d'amylène. Dans les deux cas, les corps qui s'équilibrent étant tous gazeux constituent un mélange homogène; mais l'acide iodhydrique est formé sans condensation, tandis que, pour le bromhydrate d'amylène, la combinaison totale correspond à un volume moitié de celui de la masse entièrement décomposée.

M. Wurtz avait déjà fait cette étude, mais seulement pour la pression ordinaire. Je constate d'abord que, pour arriver à la limite, il faut aller bien au delà de la durée habituelle d'une densité de vapeur : c'est un exemple de plus de l'influence du temps dans les phénomènes de dissociation, déjà entrevue par M. Wurtz à propos de ce même phénomène.

L'influence de la pression sur la limite de la dissociation est l'une des questions les plus intéressantes soulevées par les théories d'équilibres chimiques. On se rappelle que M. H. Sainte-Claire Deville y attachait déjà une telle importance qu'il comptait déterminer les températures de combustion dans des cloches remplies d'air comprimé. Je me suis donc attaché surtout à la comparaison des densités de vapeur observées à 1^{atm} et à $\frac{1}{10}$ d'atmosphère : ce travail se trouve ainsi être l'analogue de celui que l'on doit à M. Troost pour la vapeur de soufre.

Mes recherches montrent, en restant uniquement sur le terrain de l'expérience, que, pour le bromhydrate d'amylène, la *dissociation est facilitée par une diminution de pression.*

Cette même Note renferme la détermination d'un certain nombre de propriétés physiques du bromhydrate d'amylène : poids spécifiques à différentes températures ; chaleurs spécifiques (en commun avec M. Albert Colson); températures d'ébullition à différentes pressions.

Notes de voyage sur les progrès récents des industries chimiques en Angleterre.

Bulletin de la Société d'Encouragement, année 1873, de la page 350 à la page 371.

La science et l'industrie sont aujourd'hui tellement liées, qu'il est difficile pour l'une de rester étrangère aux progrès de l'autre. J'ai fait, à ce point de vue, deux voyages d'étude spéciaux. En 1867, j'ai visité, dans l'Allemagne du Nord, les établissements métallurgiques les plus considérables et plusieurs fabriques importantes de produits chimiques. En 1872, j'ai fait, en Angleterre, un voyage du même genre, dont les principaux souvenirs ont été résumés dans le Mémoire indiqué ici. C'est surtout en Angleterre que les essais les plus hardis et les plus ingénieux se succèdent : l'abondance des capitaux permet aux industriels d'y reculer moins qu'ailleurs devant les progrès indiqués par la science.

Les questions les plus importantes traitées dans ma Notice sont : 1° les procédés de fabrication perfectionnée du fer et de l'acier, tentés surtout par M. Siemens, notamment au moyen du traitement direct du minerai; 2° la fabrication perfectionnée du chlore, d'après les méthodes de M. Weldon et de M. Deacon; elles constituent l'un des exemples les plus curieux de la tendance actuelle de la grande industrie à tout utiliser. Récolter tout le travail des agents naturels et ne point avoir de résidus, tel est le but poursuivi.

Les différentes indications données dans cette Notice ont été reproduites par plusieurs publications scientifiques. La portion relative à la fabrication perfectionnée du chlore a été insérée dans les *Annales des Mines* (tome III, 1879) et traitée à ce sujet avec un peu plus de développements. J'ai fait ressortir, à cette occasion, que l'on doit considérer comme une réaction limitée par l'action inverse la réaction utilisée par M. Deacon (acide chlorhydrique et air en présence du sulfate de cuivre vers 400°). Dès lors, on se trouve entre deux inconvénients : une décomposition trop incomplète, ou une trop grande proportion de gaz inerte qui gêne la fabrication.

Aujourd'hui, le procédé Weldon, pour la fabrication économique du chlore, est généralement employé dans la grande industrie.

Études sur les hydrocarbures et les alcools supérieurs dérivés des pétroles d'Amérique.

Bulletin de la Société chimique, 1er semestre 1884, p. 161 (séance du 28 décembre 1883).

La série des alcools dont l'esprit-de-vin est le type comprend huit termes consécutifs bien étudiés; au delà, on rencontre de nombreuses lacunes.

Les hydrocarbures d'où les alcools supérieurs pourraient être dérivés se trouvent ensemble dans les pétroles d'Amérique, comme l'ont montré les expériences de MM. Pelouze et Cahours. Ces pétroles renferment des hydrocarbures très nombreux et susceptibles de beaucoup d'isoméries différentes; quand on les distille, les corps en présence adhèrent obstinément les uns aux autres, et leur mélange est presque aussi intime que si la composition variait d'une manière continue avec la densité et avec le point d'ébullition.

C'est à ces différents points de vue que j'ai entrepris l'étude des portions des pétroles qui distillent entre 120° et 160°. La matière première de mes recherches est un pétrole de 0,74 de densité, obtenu par un fractionnement en grand. Ce liquide ne renferme que quelques centièmes d'hydrocarbures non saturés, absorbables par le brome. Les produits principaux sont les hydrures d'octyle, de nonyle et de décyle déjà connus, correspondant aux 8e, 9e et 10e alcools.

Ces hydrocarbures ont été séparés par de nombreuses séries de distillations fractionnées : quinze rectifications à la pression ordinaire, et deux ou trois dans le vide. J'ai isolé les hydrures d'octyle, de nonyle et de dé-

cyle : ils se reconnaissent à leur densité de vapeur ; je vérifie et je complète l'étude de leurs principales propriétés physiques.

J'applique ensuite les méthodes générales de la Chimie organique pour passer de chacun de ces hydrocarbures saturés à leur premier dérivé chloré, à l'hydrocarbure non saturé homologue de l'éthylène, enfin à l'alcool. J'obtiens ainsi le décylène, l'alcool nonylique et l'alcool décylique.

Les travaux de MM. Bartoli et Stracciati ([1]) sur les propriétés physiques des hydrocarbures des pétroles m'ont fait ajourner la suite que je comptais donner à cette étude.

Études générales sur l'action chimique de la lumière.

Phosphore : Annales de Chimie et de Physique, année 1871, t. XXIV, p. 184.

Acide iodhydrique : Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 16 juillet 1877, p. 144. — Annales de Chimie et de Physique, année 1877, t. XII, de la page 228 à la page 239.

Styrolène : Association française pour l'avancement des Sciences ; session de Paris, 29 août 1878, p. 464.

Chloral : Société chimique, 22 juillet 1881.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 26 septembre 1881.

Parmi les causes qui modifient l'action chimique, la lumière est l'une des plus importantes. On sait d'ailleurs que la lumière et la chaleur doivent être regardées comme les effets d'une même cause physique. Mes études sur le phosphore et l'acide iodhydrique, relatives aux modifications de l'action chimique par la chaleur, m'ont amené naturellement à comparer expérimentalement, à différents points de vue, l'influence de la lumière avec celle de la chaleur dans les différents genres de réactions chimiques. C'est un travail de longue haleine que je poursuis sur des corps très différents.

Transformations allotropiques. — J'ai vérifié, par des expériences rigoureuses, propres à être montrées dans un cours, que l'action seule de la lumière, à froid, transforme le phosphore ordinaire en phosphore rouge. Cette action est, comme on sait, irréversible.

De même, le styrolène se change peu à peu au soleil en métastyrolène : au bout de vingt ou trente jours en été, il devient ordinairement assez vis-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* mars 1886.

queux pour qu'on puisse retourner le tube qui le contient; au contraire, dans une obscurité absolue, on peut le conserver un an au moins parfaitement fluide, mais, au bout de plusieurs années, cette fluidité diminue un peu.

Le chloral anhydre se change en chloral insoluble; mais, en même temps, il éprouve une décomposition partielle (déjà signalée par M. Personne), et il donne des volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone.

Pour le cyanogène bien sec et pour l'essence de térébenthine, après trois années d'exposition au soleil, je n'ai constaté aucune modification. L'acétylène, pendant le même temps, subit une condensation appréciable, mais très légère, surtout lorsqu'il est un peu humide.

Influence de la dissolution. — La dissolution suffit souvent pour changer complètement l'action de la lumière, à cause de la combinaison, même assez faible, qui existe entre le corps dissous et le liquide où il se trouve. A la lumière, l'acide iodhydrique gazeux est décomposé : sa dissolution dans l'eau reste incolore lorsqu'il n'y a pas d'oxygène en présence. Le chlorure d'argent, si sensible à l'action de la lumière, reste inaltéré quand il est en dissolution dans l'ammoniaque.

Influence de la température. — La température exerce une influence souvent notable sur la vitesse de transformation chimique des substances impressionnables à la lumière. Le styrolène se modifie beaucoup plus vite à 100° que vers 10°. L'iodure d'amidon se décolore beaucoup plus vite vers 25° que vers 0°.

Influence des matières organiques. — Un certain nombre de corps ne se décomposent sous l'influence de la lumière que grâce à la présence de matières organiques, qui tout au moins accélèrent la réaction et lui permettent de commencer à une température beaucoup plus basse. De l'acide chromique pur, exposé pendant plus de treize mois au soleil, n'a dégagé que 0gr,002 d'oxygène. Le chlorure d'or parfaitement pur et conservé dans des tubes scellés s'altère très peu (1). Le sucre, au bout de deux ans, reste inaltéré, tant que des moisissures introduites quelquefois accidentellement lors de la fermeture ne viennent pas s'y développer en produi-

(1) La dissolution de chlorure d'or employée était au $\frac{1}{10}$ et avait été exposée tout un été au soleil. Depuis, M. Foussereau a publié une étude intéressante sur l'altération à la lumière des dissolutions extrêmement étendues, mais il dit qu'avec une concentration de $\frac{1}{363}$ « l'altération est presque nulle ». (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1887, t. II, p. 414.)

sant l'interversion d'une grande partie de la masse. Des observations analogues s'appliquent à certains oxydes métalliques. Il faut, dans ces expériences de Photochimie, prendre d'extrêmes précautions contre l'influence des poussières de l'air.

Influence de la couleur. — On sait qu'en général c'est vers le bleu et le violet que l'action chimique de la lumière est la plus marquée. En est-il de même lorsqu'un corps peut être modifié par la chaleur seule à des températures relativement basses, pour lesquelles le mouvement ondulatoire correspondant soit comparable à celui des rayons lumineux de l'extrémité rouge ou infra-rouge du spectre? Différents cas de ce genre avaient été signalés, mais plusieurs de ces observations étaient erronées. J'ai reconnu que l'iodure d'amidon, qu'une si faible chaleur suffit pour altérer, se décolore plus vite dans le bleu que dans le rouge. L'acide azotique anhydre se décompose dans le rouge, mais se détruit encore davantage dans le bleu. La décomposition de l'acide azotique monohydraté et la transformation allotropique du styrolène, toutes deux faciles à réaliser par la chaleur seule, se produisent également infiniment plus vite dans le bleu que dans le rouge. Cette question, dont je reprendrai l'étude, se rattache au difficile problème de la force vive contenue dans les couleurs différentes qui composent un même rayon de lumière blanche.

Études de Dynamique chimique sur la réaction des sels ferriques et de l'acide oxalique sous l'influence de la chaleur.

Bulletin de la Société chimique, année 1886, t. XLVI, p. 289-294.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1er mai 1893.
Mémoire complet : Annales de Chimie et de Physique, 1er novembre 1893.

J'ai voulu étudier numériquement une même décomposition irréversible en l'effectuant, d'une part, sous la seule influence de la chaleur, de l'autre, sous la seule influence de la lumière. Il n'y a qu'un très petit nombre de corps pour lesquels ces actions se produisent toutes deux dans des conditions facilement mesurables.

J'ai trouvé que la chaleur seule, dans l'obscurité, décompose les mélanges de dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique : il se forme un sel de fer au minimum et il se dégage de l'acide carbonique. Il en est de même avec les autres sels ferriques. Cette décomposition est corrélative de celle qu'éprouve par la chaleur l'oxalate ferrique. Je l'ai étudiée numé-

riquement à différents points de vue, en m'attachant surtout aux expériences qui pouvaient être répétées à la lumière.

La plupart des déterminations ont été faites à 100° et avec des mélanges en proportions équivalentes. On constate tout d'abord que la décomposition se ralentit à mesure que le mélange s'appauvrit par le fait même de la transformation. La vitesse de la réaction, pour les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique, est proportionnelle au poids réel de matière active existant à l'instant considéré. Cette loi, déjà indiquée pour d'autres corps, permet ici de calculer très exactement, *en partant d'une seule observation*, les quantités de matière progressivement décomposées.

J'ai étudié successivement l'influence exercée par l'eau ajoutée en plus ou moins grande quantité, par l'excès de l'un des corps réagissants, par l'addition de certains corps étrangers.

L'addition d'eau, tous calculs faits, facilite la réaction, ce qui est probablement corrélatif de la décomposition exercée par l'eau sur les sels ferriques.

Un excès notable de l'un des corps réagissants retarde la réaction, surtout lorsque c'est le chlorure ferrique qui domine.

Le chlorure ferreux et l'acide chlorhydrique, dès qu'ils sont assez concentrés, retardent également la réaction.

Ces observations se lient aux décompositions qui se produisent dans les dissolutions salines où une même base se partage entre deux acides; elles se rattachent également aux obstacles que fait subir à une réaction la présence de corps étrangers, comme l'ont montré, entre autres, Bunsen et Roscoë dans leurs recherches sur la combinaison du chlore et de l'hydrogène à la lumière.

La vitesse de décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique par la chaleur a été également déterminée par l'expérience : la loi de cette décomposition rappelle celle du bicarbonate de chaux dans les recherches de M. Schlœsing.

Si, au lieu de faire ces expériences à 100°, on emploie une autre température, depuis 40° jusqu'à 120°, on reconnaît que la vitesse de la réaction augmente, suivant une loi que je détermine et qui a les allures d'une fonction exponentielle. L'influence accélératrice de l'eau persiste à de basses températures, quoiqu'elle soit un peu moins prononcée.

J'ai examiné aussi, par des expériences qui ont duré pendant un mois sans interruption, si la réaction se produit en quelque mesure à la longue dès 40°, température où elle est si rapide au soleil et où elle semble absolument nulle dans l'obscurité quand elle n'est pas très prolongée. J'ai constaté qu'il y a, en effet, une certaine décomposition : un centième environ

en un mois. Au bout de six ans, j'ai constaté un ou deux centièmes de décomposition à la température ordinaire, ce qui, au bout de cent ans, correspondrait à un quart de la masse. On a donc ici, de même que dans l'éthérification, un exemple d'un système chimique qui se dirige très lentement à froid vers un état stable qui pour le cas actuel serait la décomposition complète.

Il semble en résulter que la lumière ne doit faire qu'accélérer la réaction qui se produirait, mais avec une lenteur infinie, par la chaleur seule, pour le mélange *exothermique* étudié : c'est ce que M. Berthelot a désigné sous le nom d'*action excitatrice de la lumière.*

Expériences de Thermochimie sur la dilution du chlorure ferrique et sur le partage de l'oxyde ferrique entre l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 24 avril 1893, et Annales de Chimie et de Physique, 1er novembre 1893 (Chap. VII).

Il résulte de ces déterminations que les dissolutions très concentrées de chlorure ferrique éprouvent une modification considérable par le simple fait de la dilution, ce qui témoigne de leur décomposition partielle. Ces indications sont d'accord avec celles que me donnent les observations sur les changements d'intensité de la couleur des dissolutions avec la dilution.

Dans ce travail, je détermine la chaleur de formation de l'oxalate ferrique et j'étudie le partage de l'oxyde ferrique entre les acides chlorhydrique et oxalique : l'acide chlorhydrique est déplacé en très grande partie par l'acide oxalique.

Études quantitatives sur l'action chimique de la lumière.

Note préliminaire : Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 26 novembre 1883, p. 1208.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 27 avril, 4 et 19 mai 1891.
Notice très détaillée : Annales de la Société scientifique de Bruxelles, année 1892, p. 84-149.
Le Mémoire définitif sera donné très prochainement aux Annales de Chimie et de Physique.

J'ai cherché, dans ces dernières années, à *mesurer* les différentes influences dont peut dépendre l'action chimique de la lumière et à coordonner, par des lois numériques, les résultats obtenus.

La réaction que j'ai choisie pour ces recherches est la décomposition de

l'acide oxalique par le chlorure ferrique, qui donne de l'acide carbonique et du protochlorure de fer. On sait qu'elle est irréversible. Cette transformation, qui avait déjà été étudiée à d'autres points de vue, a l'avantage, comme on vient de le voir, de se produire très facilement, soit par la chaleur, soit par la lumière.

Ce phénomène est, il est vrai, exothermique, c'est-à-dire se produit avec dégagement de chaleur; mais, à l'heure qu'il est, je ne crois pas qu'on puisse citer une seule réaction chimique directement effectuée par la lumière qui ne soit point dans ce cas (¹). D'ailleurs, dans les conditions de l'expérience, la chaleur dégagée n'élève que très peu la température du mélange lorsqu'il est à l'état de dissolution, parce que l'eau en absorbe immédiatement la plus grande partie : ainsi, à Paris, avec le soleil le plus ardent, le thermomètre, plongé dans ce mélange, ne s'élève pas au-dessus de 50°; or, à cette température, dans l'obscurité, il faut *plusieurs semaines* pour avoir une décomposition très légèrement appréciable. On se trouve ainsi, sous ce rapport, dans des conditions tout autres que dans les expériences de Bunsen et Roscoë, effectuées avec les mélanges de chlore et d'hydrogène gazeux pour lesquels la chaleur dégagée est si grande, malgré les précautions prises pour en atténuer les effets.

Toutes mes déterminations sur le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique ont été faites avec la lumière solaire. J'ai constaté que la lumière électrique n'agit sur lui qu'avec une extrême lenteur, ce qui se conçoit d'après les indications que M. Potier et M. Pellat ont données sur l'influence de la température d'une source fournissant de l'énergie par rayonnement. Il faut donc se résigner à profiter seulement des beaux jours, si rares sous le climat de Paris.

Le plus grand nombre des expériences ont eu lieu à la lumière solaire directe, parce que l'action est alors plus intense; d'autres ont été effectuées avec les lumières colorées qu'elle donne par son passage dans différents milieux; mais, quoi qu'on fasse, il est impossible de se servir d'une lumière monochromatique, parce que, lors même qu'on pourrait l'isoler, l'action serait trop faible.

L'intensité de la lumière solaire étant essentiellement variable, toutes les déterminations ont été faites d'une manière comparative, en prenant pour type, par exemple, le mélange de dissolutions normales d'acide oxalique et de chlorure ferrique pris sous une épaisseur déterminée.

Absorption. — Le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique, étant

---

(¹) *Voir* à ce sujet une Note de M. Berthelot, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, du 9 février 1891.

fortement coloré, exerce une absorption physique considérable sur la lumière qui le traverse. Pour avoir l'action chimique véritable, il faut déterminer cette absorption : c'est le seul moyen de ramener, par le calcul, les décompositions observées à ce qu'elles seraient pour une épaisseur infiniment mince, c'est-à-dire avec une absorption infiniment petite.

Avec le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique, l'absorption physique est sensiblement la même qu'avec les mélanges semblables de perchlorure de fer et d'eau, car l'acide oxalique est complètement transparent dans les conditions de ces recherches, comme je le montre par l'expérience directe. Il suffit donc de déterminer les absorptions exercées par le chlorure ferrique.

J'effectue ces mesures d'absorption par l'action chimique elle-même, en plaçant, devant le mélange actif, des cuves rectangulaires de chlorure ferrique dans différentes conditions d'épaisseur et de dilution et en comparant les décompositions. On obtient ainsi une *transmission apparente* qui ne serait identique à la transmission réelle que si le mélange actif servant de témoin était pris sous une épaisseur infiniment mince; je ramène l'une à l'autre par le calcul, et je vérifie les résultats de cette interprétation par l'expérience.

Les mesures d'absorption ont été faites, non seulement avec la lumière blanche, mais encore avec des lumières colorées, obtenues en faisant traverser aux rayons solaires des milieux convenablement choisis.

A l'une des extrémités du spectre, du côté du rouge et du jaune, l'absorption est très faible, car le chlorure ferrique en dissolution, étant jaune rougeâtre, est très perméable pour ces radiations.

A mesure qu'on marche du côté du violet, on voit croître progressivement l'absorption. Dans l'ultra-violet, elle est très grande; cependant, dans de très belles journées et avec des mélanges actifs très sensibles, c'est-à-dire très dilués, j'ai pu constater de petites différences entre les actions chimiques de la lumière transmise à travers des plaques de verre ou de spath d'Islande.

On remarquera que, d'une manière générale, l'action chimique de la lumière sur notre mélange varie dans le même sens que l'absorption : toutes choses égales d'ailleurs, elle est beaucoup plus intense dans la région du violet où l'absorption est très grande que dans la région du rouge où l'absorption est très faible : quelques minutes suffisent d'un côté pour produire le même effet, qu'on n'obtient de l'autre côté qu'au bout de plusieurs heures. La résultante de ces deux effets, pour une lumière complexe, varie donc suivant l'épaisseur, d'après une loi dont je donne l'expression numérique.

Influence de l'état de l'atmosphère. — La composition de la lumière du

soleil, qui nous arrive après avoir traversé l'atmosphère, n'est pas constante. L'absorption de la lumière blanche par notre réactif change donc suivant les conditions atmosphériques; même pour un ciel parfaitement serein, elle doit changer suivant l'épaisseur atmosphérique traversée.

Mais on peut déterminer, par l'expérience, à peu près les minima et les maxima d'absorption à faire intervenir dans le calcul, pour les conditions usuelles des expériences. Il convient, d'ailleurs, dans chaque détermination, de prendre en quelque sorte un point de repère en faisant une mesure d'absorption. L'étude détaillée de ces questions me conduira plus tard à une étude parallèle à celle que M. Crova a faite pour les radiations calorifiques du spectre solaire.

Lorsqu'on est dans la belle saison, avec un ciel bien pur, entre 10^h et 3^h, les variations sont assez restreintes.

Réactions sous différentes épaisseurs et avec différentes formes de vases. — Les quantités de réactif décomposées par la lumière, sous différentes épaisseurs et avec différentes formes de vases, sont solidaires de la loi de l'absorption physique que ce réactif exerce lui-même sur la lumière qui le traverse. Entre ces variables, la relation est géométrique. A mesure que la lumière pénètre dans les couches successives du réactif, elle s'affaiblit par suite de l'absorption qu'elle subit, de sorte que la décomposition qu'elle provoque devient de plus en plus petite. Ce calcul de la somme des effets produits revient à une intégration faite en partant de la loi qui relie la transmission à l'épaisseur.

Les résultats numériques ainsi obtenus concordent sensiblement avec ceux que donne l'expérience, quand on compare les décompositions subies par le réactif placé dans des cuves rectangulaires de différentes épaisseurs, dans des tubes circulaires de différents diamètres, dans divers tubes elliptiques; ce dernier cas est réalisé par des tubes circulaires que le soleil traverse obliquement.

On peut remarquer que ces résultats sont obtenus en négligeant l'absorption qui pourrait correspondre au travail moléculaire de mise en train de la décomposition qu'*excite* la lumière. Cela revient à dire que cette absorption particulière serait une fraction très faible de l'absorption totale.

Vitesse de la réaction. — Les formules ainsi établies ne sont valables que dans les premiers temps de la réaction; à mesure qu'elle s'avance, la vitesse de la transformation varie pour deux raisons : d'abord parce que la teneur en matière décomposable diminue; ensuite parce que le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique pâlit en donnant du chlorure ferreux et devient ainsi plus transparent.

Cette variation incessante dans la vitesse de la décomposition peut elle-même être appréciée par le calcul, parce qu'on connaît la loi d'absorption du chlorure ferrique plus ou moins dilué. On peut ainsi arriver à suivre numériquement la réaction dans toute son étendue, comme je l'avais fait pour les réactions s'effectuant sous l'influence de la chaleur : *en se donnant une seule des observations d'une série d'expériences, on peut calculer toutes les autres.*

Influence de la dilution sur l'action chimique. — L'influence de la dilution du mélange actif par différents excès d'eau dépend de deux facteurs : l'épaisseur traversée et l'action chimique exercée par l'eau. En effet, la dilution intervient de deux manières : physiquement, en augmentant la transparence; chimiquement, en facilitant la décomposition, comme elle le fait dans les expériences réalisées avec la chaleur seule.

L'influence physique de la dilution, qui augmente la transparence, peut être éliminée, puisque, la loi d'absorption étant connue, on peut tout réduire par le calcul à ce qui ne passerait dans une cuve d'épaisseur infiniment petite où l'absorption serait nulle.

Cette nouvelle série d'expériences permet donc de déterminer l'influence purement chimique exercée par différents excès d'eau sur l'action de la lumière. Je compare les rapports numériques ainsi obtenus à ceux qui résultent des expériences semblables faites avec la chaleur seule.

Les nombres ainsi obtenus étant égaux, dans la limite de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences, on est amené à conclure que, pour le mélange actif exothermique observé, les actions chimiques provoquées par la lumière ou par la chaleur suivent les mêmes lois.

Étude de quelques questions générales relatives à l'action chimique de la lumière.

Association française pour l'Avancement des Sciences, session de Besançon, août 1893, p. 198.

Dans les expériences faites avec les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique, l'insolation préalable n'a pas d'influence sensible et la réaction ne subit pas sensiblement de retard au début.

La décomposition cesse avec la suppression de la lumière blanche : on

peut s'en assurer en faisant agir la lumière pendant un même temps d'une manière soit continue, soit discontinue, car, s'il y avait une action continuatrice, ses effets s'accumuleraient en opérant ainsi.

Étude expérimentale sur la dépense d'énergie qui peut correspondre à l'action chimique de la lumière.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 5 mars 1894.

On peut comparer les décompositions chimiques effectuées par la lumière dans un liquide actif pris sous diverses épaisseurs avec celles qu'on calcule d'après l'absorption physique observée sans que cette décomposition ait lieu. S'il y a un écart entre les deux résultats, il mesure la dépense d'énergie qui peut correspondre à la mise en train de l'action chimique de la lumière. Je déduis, par un calcul simple, cette *absorption chimique* de l'écart observé.

Dans les expériences faites avec les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique, le rapport de cette absorption chimique à l'absorption totale ne dépasse pas quelques *dix-millièmes*.

Ce rapport si faible montre bien que, conformément aux indications de M. Berthelot, la lumière a principalement et peut-être exclusivement le rôle d'*excitateur* dans la réaction exothermique étudiée.

Les progrès de la Chimie de 1868 *à* 1878.

Note insérée dans le Compte rendu des travaux du Congrès bibliographique, tenu à Paris, en 1878, p. 121-139.

Cours de Chimie fait à l'École Polytechnique en 1883-1884, *en suppléance de M. Fremy.*

Feuilles lithographiées distribuées aux élèves de l'École Polytechnique.

Ces leçons comprennent les généralités sur les métaux, les généralités sur les sels et la description détaillée des composés des métaux alcalins et alcalino-terreux avec les industries qui s'y rattachent. Deux leçons ont été consacrées à la Thermochimie et à la dissociation.